Beiträge zur Kenntniss

der

Gold-Halogenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

von

Friedrich Wilhelm Schmidt
aus Durlach.

München, 1887.
Kgl. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Beiträge zur Kenntniss

der

Gold-Halogenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

von

Friedrich Wilhelm Schmidt
aus Durlach.

München, 1887.
Kgl. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0158

Seinem lieben Freunde

Herrn Dr. Carl Schmidt

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Der Verfasser.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle den Herren Professor Dr. Adolf von Baeyer und Professor Dr. Freiherr Hans von Pechmann für das rege Interesse, welches sie meinen Studien stets geschenkt, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich gedrungen, Herrn Privatdocenten Dr. Gerhard Krüss, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seine, bei Durchführung derselben mir gewährte Beihilfe durch Rath und That herzlichst zu danken.

Einleitung.

Als im Jahre 1869 D. Mendeljeff[1]) seine Abhandlung „Periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente" veröffentlichte, war er noch nicht ganz sicher, welcher Platz dem Golde in dem alle Elemente umfassenden Systeme anzuweisen sei. Er stellte dieses Element, als Atomanalogon des Kupfers und Silbers, zunächst in die achte Gruppe des natürlichen Systems zusammen mit Platin, Iridium und Osmium. Zu gleicher Zeit führte er aber das Gold, eben so wie Kupfer und Silber, in der ersten Gruppe des Systems, und zwar mit Klammern versehen, nochmals auf.

Ausserdem bezeichnete Mendelejeff folgende Reihe der Elemente Gold, Platin, Iridium und Osmium als die den Thatsachen am besten entsprechende:

Os (195); Ir (197); Pt (198); Au (199), trotzdem damals dem Platin ein Atomgewicht von 196.44, dem Gold ein solches von 197.45, dem Iridium jenes von 197.50 und dem Osmium ein Atomgewicht von 197.85 als Mittelwerth der Resultate bis dahin bekannter Atomgewichtsbestimmungen zukam.

Mendelejeff bemerkt ausdrücklich in jener Abhandlung, dass Gold, gleich dem Kupfer und Silber, eine zweifache Stellung im Systeme einnimmt, indem die niederen Verbindungen dieser Metalle denen des Natriums analog sind, während ihre höheren Verbindungsformen in ihren Eigenschaften sich jenen der Elemente der achten Gruppe, wie Cobalt, Palladium und Platin, nähern. Ferner erwähnt Mendelejeff, dass die Sauerstoffmenge, welche mit einem

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869.

Element der achten Gruppe in Verbindung treten kann, bei Gold, Silber und Kupfer ein Minimum erreicht. Doch dürfte diese Eigenschaft eher darauf hinweisen, dass diese Metalle eben nicht der achten Gruppe angehören. Während z. B. das Osmium mit Leichtigkeit $Os\,O_4$ bildet, ist Gold, welches als höchste Sauerstoffverbindung das Oxyd $Au_2\,O_3$ besitzt, nicht im Stande eine der Verbindungsform $R\,O_4$ entsprechende Sauerstoffmenge aufzunehmen. In gleicher Weise haben weitere Forschungen zu Gunsten der Stellung des Goldes, Silbers und Kupfers in der ersten Gruppe des natürlichen Systemes entschieden, womit auch die Thatsachen, die aus den physikalischen Eigenschaften der drei Elemente hervorgehen, übereinstimmen. Denn einmal ist das specifische Leitungsvermögen der Metalle Silber, Kupfer und Gold für Elektricität gegen dasjenige des Platins, Palladiums und Kobalts sehr gross; andererseits sind Silber, Kupfer und Gold diamagnetisch, während jene Metalle magnetisch sind.[1])

In Bezug auf die Grösse der Atomgewichte der Elemente Gold, Platin, Iridium und Osmium haben neuere Untersuchungen ergeben, dass dieselbe, so wie sie von Mendelejeff angenommen worden, nicht der Wirklichkeit entspricht, da die erneuten Atomgewichtsbestimmungen[2]) dieser Elemente sämmtlich kleinere Werthe ergeben haben. Trotzdem aber bestätigte sich die von Mendelejeff gegebene Reihenfolge

$$Ir < Pt < Au,$$

wie aus folgendem hervorgeht:

K. Seubert[3]) fand bei der Revision der Atomgewichte des Platins und Jridiums, dass bei den früheren Bestimmungen jener Werthe stets ein constanter Fehler begangen

---

[1]) Siehe auch Lothar Meyer „Moderne Theorien der Chemie" I. pag. 170.

[2]) Eine Revision des Atomgewichtes des Osmiums steht noch aus. Dasselbe ist wahrscheinlich gleich 192. Siehe Lothar Meyer „Moderne Theorien der Chemie" I. pag. 179.

[3]) Liebig's Ann. 207. 1.

worden war. Wie seine Vorgänger, so analysirte auch Seubert das Kaliumplatinchlorid resp. -iridiumchlorid und zeigte, dass diese Salze ohne Decrepitationswasser nicht dargestellt werden können. Durch die Unkenntniss dieser Thatsache waren die Atomgewichte des Platins und Iridiums bisher stets zu hoch gefunden worden und Seubert bestimmte jetzt die Werthe derselben zu 194.5 (Pt) und 192.6 (Ir.)

Es war daher wahrscheinlich, dass eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Goldes — wie die von Javal[1]), Berzelius[2]), Figuier[3]) — welche nach dem gleichen Principe, wie diejenigen des Platins und Iridiums ausgeführt worden sind, ebenfalls mit einem ähnlichen Fehler behaftet waren, wie die früheren Bestimmungen der beiden Platinmetalle. Bei erneuter Ermittelung des Goldatomgewichtes konnte eventuell auch dieses niedriger ausfallen, da die speciellen Eigenschaften der Goldhalogendoppelsalze bis dahin noch nicht in so genügender Weise studirt waren, als dass man aus den Resultaten ihrer Analysen ohne Weiteres vollständig sichere Schlüsse auf das Atomgewicht des Goldes hätte ziehen können.

Andererseits hatte es Mendelejeff[4]) für möglich gehalten, dass das Gold sogar ein Atomgewicht von 199 besitze. Ueberblickt man ferner die Resultate früherer Atomgewichtsbestimmungen, so springt die Unsicherheit des Werthes für Gold in die Augen, indem derselbe zwischen 195.86 und 201.0 schwankte.[5])

Alle diese Gründe gaben G. Krüss[6]) Veranlassung, das Atomgewicht des Goldes von neuem zu ermitteln; er fand

---

[1]) Gay-Lussac, Ann. d. Chim. 17. 347.

[2]) Kongl. Vet. Akad. Handling. för 1844.

[3]) Gay-Lussac, Ann. d. Chim. 19.

[4]) l. c.

[5]) Siehe Lothar Meyer und R. Seubert: „Atomgewichte der Elemente."

[6]) Ann. Chem. Pharm. 237. 274; 238. 30; 238. 242. Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2541; XX. 205; XX. 211.

dasselbe gleich 196.64, welche Zahl durch Analyse neutraler Goldchloridlösung und des Kaliumauribromids erhalten wurde. Thorpe[1]), welcher gleichfalls Kaliumauribromid der Analyse unterwarf, erhielt für Gold die Zahl 196.8 und wies den Vorwurf, dass sein Präparat[2]) etwas metallisches Gold beigemengt enthalten habe[3]), zurück ohne Belege für die Reinheit seines Kaliumgoldbromides anzuführen. Für die Möglichkeit des Vorhandenseins einer solchen Beimengung spricht der Umstand, dass, wie aus den Angaben von Thorpe und Laurie (l. c.) hervorgeht, keine besonderen Vorsichtsmassregeln bei der Darstellung des Kaliumauribromides angewandt wurden. Ferner führten dieselben, wie sie ausdrücklich bemerken, keine Versuche über die Eigenschaften der von ihnen zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparate aus, so dass keine sichere Garantie für die Reinheit derselben gegeben ist.

Wenn auch diese von Thorpe-Laurie und Krüss gefundenen Werthe von 196.8 resp. 196.64 nicht vollständig übereinstimmen, ist die Differenz zwischen beiden doch nur eine so geringe, dass dieselbe in Bezug auf die Frage nach der Stellung des Goldes gar nicht in Betracht kommt; ausserdem folgt aus den beiden Werthen nach der Grösse der Atomgewichte die Reihe:

$$\text{Au } (196.6) > \text{Pt } (194.5) > \text{Ir } (192.6).$$

Die Frage nach der Stellung des Goldes d. h. also nach dem Platze, welches sein Atomgewicht demselben im System anweist, ist somit erledigt. Zugleich geht hieraus hervor, dass die Atomgewichte des Platins und Iridiums gemäss Mendelejeffs Voraussagung in der That kleiner als dasjenige des Goldes sind.

Was nun die Zugehörigkeit des Goldes zur ersten Gruppe anbetrifft, so waren, abgesehen von den oben angeführten physikalischen Gründen, nur wenige chemische

[1]) Thorpe und Laurie Journ. of chem. soc. 1887.

[2]) In der That ist es unmöglich, Gold-Bromverbindungen ohne solche kleine Beimengung metallischen Goldes umkrystallisirt zu erhalten.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. 2365.

Thatsachen bekannt, welche für dieselben sprachen. Einige weitere haben sich jedoch durch Untersuchungen von Krüss[1]) ergeben, dass nämlich ein Aurooxyd Au_2O, dem Natriumoxyd Na_2O entsprechend, rein darstellbar und gleich dem Oxyde des Natriums vollständig in Wasser löslich ist. Ferner wies derselbe in Gemeinschaft mit L. Hoffmann[2]) nach, dass die Eigenschaften eines von Ihnen neu dargestellten Aurosulfides Au_2S mit denjenigen des Natriumsulfids Na_2S — vor allem die Löslichkeit in Wasser — übereinstimmen, so dass jetzt die Stellung des Goldes in der ersten Gruppe berechtigter erscheint.

Während durch diese Arbeiten die Kenntniss der Eigenschaften der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Goldes gefördert wurde, erschien auch ein eingehenderes Studium der Halogenverbindungen dieses Elementes erwünscht. Vor allem hatte die Untersuchung der Halogenverbindungen des „einwerthigen" Goldes ein besonderes Interesse, weil einestheils die bis jetzt angewandten Darstellungsmethoden an der Reinheit der erhaltenen Präparate zweifeln liessen, andererseits ein Vergleich der Eigenschaften der bisher als Aurohalogene angesprochenen Körper mit denen der Natriumhalogene ähnliche Vermuthungen erregten, dass nämlich das sogenannte Aurochlorid und Aurobromid vielleicht nur Gemenge von Auriverbindungen mit Gold sein konnten.

Es wurden deshalb zunächst Versuche zur Darstellung reiner Aurohalogene angestellt.

Dann die Doppelchloride und -bromide des Goldes, welche nach J. Thomsen[3]) existenzfähig sein sollen, eingehender untersucht.

Zugleich werden bequeme Methoden zur Darstellung einiger Goldverbindungen mitgetheilt.

---

[1]) Untersuchungeu über das Atomgewicht des Goldes. München 1886.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. 2369.

[3]) Journ. f. pr. Chem. [2]. 13. 348; Thermochem. Untersuchungen 3. 384; Journ. f. pr. Chem. [2] 13. 341; Thermochem. Untersuchungen 3. 386.

Kritik der Darstellungsmethoden für Auro-Halogenverbindungen.

Nach früheren Untersuchungen über Aurohalogenverbindungen sollen existenzfähig sein: ein Goldchlorür (Au Cl), ein Goldchlorürchlorid[1]), das Golddoppelchlorid ($Au_2 Cl_4$), ein Goldbromür (Au Br), das Golddoppelbromid ($Au_2 Br_4$) und ein Goldjodür (Au I.)

Berzelius[2]) gibt an, dass beim Erhitzen von Goldchlorid ($Au Cl_3$) unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzpunkte des Zinns Goldchlorür (Au Cl) sich bilde; Figuier[3]) dagegen hielt das Erwärmen des Aurichlorids auf 120 bis 150° für die beste Bildungsweise des Aurochlorids. Leuchs[4]) erhitzte das Goldchlorid anfangs auf 230 bis 300°, dann, sobald dasselbe grünlich wurde, schwächer und schliesslich nur auf 180 bis 200°. Hierbei wird das Chlorid zunächst braunroth, dann schmutzigbraun, gelbbraun, grünlich und zuletzt rein gelb, worauf man die noch stetig Chlor entwickelnde Masse vom Feuer nimmt, zerreibt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und dasselbe dann gut verschlossen aufbewahrt.

Eine Angabe von Prat[5]), Goldschwamm oder Goldchlorür löse sich beim Erwärmen in einer Goldchloridlösung zu „Goldchlorürchlorid" ist unrichtig, denn neutrale Aurichloridlösung ist nicht im Stande Gold aufzulösen.

---

[1]) Ohne Angabe der Zusammensetzung.
[2]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 7. 43.
[3]) Gay-Lussac Ann. d. Chim. [3] 11. 336.
[4]) Journ. f. pr. Chem. [2] 6. 156; Chem. Centr. 1873. 20.
[5]) Compt. rend. 70. 840.

Nach J. Thomsen[1]) entsteht fernerhin ein Goldchlorürchlorid (Golddoppelchlorid, $Au_2 Cl_4$) unter Freiwerden von Wärme, wenn über fein vertheiltes durch schweflige Säure gefälltes Gold trockenes Chlorgas geleitet wird: auf diese Weise bildet sich eine harte, dunkelrothe, leicht pulverisirbare und sehr hygroskopische Masse, welche durch Wasser nach Thomsen zerlegt wird in Goldchlorid und Gold, und welche im Chlorstrom bei 250° in Goldtrichlorid übergehen soll.[2])

Was die Bromverbindungen des Goldes anbetrifft, so bildet sich nach Thomsen[3]) beim Erhitzen von Goldtribromid oder besser von Bromwasserstoff-Goldbromid auf 115° ein Goldbromür (Au Br) und durch Einwirkung von Brom auf Gold, bis das Reactionsproduct ein „constantes" Gewicht angenommen hat, Goldbromürbromid (Golddoppelbromid $Au_2 Br_4$).[4])

In Bezug auf das Goldjodür (Au I) sei nur kurz auf die grössere Anzahl von Darstellungsmethoden, welche für diesen Körper angegeben wurden, hingewiesen.

J. Pelletier[5]) lässt auf Goldoxyd wässerige Jodwasserstoffsäure einwirken oder er fällt neutrale Goldchloridlösung durch wässeriges Jodkalium, Jodwasserstoffsäure oder Eisenjodür, welche Fällungsmittel langsam und nicht im Ueberschuss zugesetzt werden sollen. Johnston[6]) erhitzt Goldlösung mit überschüssigem Jodkalium, während Meillet[7]) dieselbe mit Jodammonium fällt. Fordos[8]) stellt das Goldjodür auf die nämliche Weise dar, wie Pelletier[9])

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 13 . 337; Thermochem. Untersuchungen 3. 383.

[2]) Letztere Angabe ist in Zweifel zu ziehen, da nach Krüss' Mittheilung über „sublimirtes Aurichlorid" (Ber. d. d. chem. Ges. XX. 211) Goldchloride über 230°, selbst im Chlorstrome erhitzt, reines Gold zurücklassen.

[3]) Journ. f. pr. Chem. [2] 13. 346; Thermochem. Untersuchungen. 3. 387.

[4]) Journ. f. pr. Chem. [2] 13. 341; Thermochem. Untersuchungen 3. 386.

[5]) Ann. Chim. Phys. 15. 5. und 113.

[6]) Phil. Mag. Journ. 9. 266.

[7]) Journ. Pharm. 27 665.

[8]) Journ. Pharm. 27. 653; Repert. 75. 344.

[9]) l. c.

nach welchem dasselbe ausserdem durch Kochen von Goldpulver mit Jodwasserstoffsäure und etwas Salpetersäure erhalten werden kann. Auch Johnston[1]) führt eine zweite Darstellungsmethode an, nach welcher er Goldchlorür durch Uebergiessen mit einer wässerigen Lösung von Jodkalium zersetzt.

In neuerer Zeit hat Schottländer[2]) Aurojodid dargestellt durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure zu einer Lösung von Kaliumgoldbromid bis zur Entfärbung derselben und rasches Hinzufügen von Jodkaliumlösung, bevor sich Gold auszuscheiden beginnt. Hierbei fällt Aurojodid von schön gelber Farbe nieder, während das nach den anderen Methoden dargestellte Product oft grünlichgelb ist, welche Färbung einen Gehalt an freiem Gold anzeigt. Darin stimmen die Angaben aller Autoren überein, dass das Aurojodid sich sehr rasch zersetzt, allmählich immer mehr sich schmutzig grün färbt, Jod entwickelt und die Wandungen des Gefässes, in welchem es aufbewahrt wird, vergoldet. Nach eigenen Versuchen wird es durch Auswaschen, selbst mit „kaltem Wasser", vollständig in Gold und Jod zerlegt.

Wenn auch das Aurojodid ein sehr zersetzlicher Körper ist, so kann es doch nach verschiedenen Methoden dargestellt werden und zeigt stets ein so characteristisches Verhalten, welches nicht an der wirklichen Existenz dieser Verbindung zweifeln lässt. Ein Gleiches ist bei den auf trockenem Wege dargestellten andern Halogenverbindungen des „einwerthigen" Goldes nicht der Fall. Es mögen ja ein Aurochlorid, Aurobromid oder auch Auroaurihalogene existenzfähig sein; aus dem Verlauf folgender Arbeit geht jedoch hervor, dass die bisher als solche Körper angesprochenen Substanzen aller Wahrscheinlichkeit nach weder Auro-, noch Auroauri-Halogenverbindungen sind.

Versucht man nämlich, gemäss den oben angegebenen Methoden, Goldchlorür oder -bromür durch vorsichtiges Er-

[1]) l. c.

[2]) Liebig's Ann. 217. 312.

hitzen der entsprechenden Auriverbindungen auf gewisse Temperaturen darzustellen, ohne die Reactionsmasse wiederholt zu zerreiben, so erhält man immer Producte, deren einzelne Theilchen wechselndes Aussehen und verschiedene Farbe besitzen. Diese Producte sind auch immer von wechselnder Zusammensetzung und halten metallisches Gold beigemengt, welches schon mit freiem Auge erkennbar ist.[1]) Verreibt man hingegen, nach Angaben citirter Autoren während des Erhitzens die Aurihalogene, so mischt man die verschiedenen Theilchen und bekommt allerdings Massen von einheitlichem Aussehen, die aber nichts destoweniger einheitliche Körper sind. Die Belege hierfür sind ausführlich weiter unten[2]) mitgetheilt.

Schliesslich will L. Lindet[3]) ein „Gold-Phosphorbromür" ($AuBr.PBr_3$) erhalten haben beim Erhitzen von Goldbromür, welches er durch Zersetzung von Goldtribromid auf 150° darstellte, mit Phosphortribromid in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°. Da aber Goldbromür auf dem von Lindet angegebenen Wege gar nicht gebildet wird, sondern hier nur ein Gemenge von Gold und Goldbromid entsteht, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass Lindet aus Gold, Goldbromid und Phosphorbromid ein Gold-Phosphorbromür erhalten hat. Von dem „Goldbromür-Phosphorchlorür", von welchem der Verfasser selbst sagt, dass es schwierig in reinem Zustande darzustellen sei, gilt das Gleiche.

Da aus dieser kritischen Betrachtung der bisher zur Darstellung von Aurochlorid und -bromid ausgeführten Arbeiten ersichtlich war, dass man diese Auroverbindungen noch gar nicht kennt, so war es von Interesse, nach andern Methoden zur Darstellung der Aurohalogene zu suchen

---

[1]) Es enthalten auch alle Präparate, deren Analysen in der Litteratur verzeichnet sind, gewöhnlich ein Procent mehr Gold, als der berechneten Menge entspricht.

[2]) Siehe pag. 34 ff. dieser Abhandlung.

[3]) Compt. rend. 101. 164; Journ. f. pr. Chem. [2] 32. 494; J. B. für 1885. 567.

und es wurden zunächst als Ausgangsmaterial die von Thomsen[1]) dargestellten „Golddoppelhalogene“ in's Auge gefasst. Denselben soll nach Thomsen die Zusammensetzung $Au\,Cl_3 . Au\,Cl$ und $Au\,Br_3 . Au\,Br$ zukommen und die Eigenschaft, durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt zu werden. In diesen Verbindungen schien demnach ein Mittel gefunden, um die Aurohalogene leicht und bequem darstellen zu können, um so mehr, als die Bildung der Doppelhalogene nach Thomsen glatt erfolgen soll.

[1]) l. c.

Versuche zur Darstellung von Aurochlorid (Au Cl) aus Thomsen's $Au_2 Cl_4$.

Leitet man Chlor über Gold[1]), so findet bei gewöhnlicher Temperatur zunächst keine Einwirkung statt. Bei längerer Einwirkung von Chlor erhitzt sich das Gold plötzlich und beide Körper vereinigen sich, welche Reaction man am besten durch gelindes Erwärmen beschleunigt: die Reactionsmasse sieht braun aus und ist von dunkelrothen Aurichloridkrystallen durchsetzt. Dabei bildet sich nach Thomsen[2]): Golddoppelchlorid ($Au Cl . Au Cl_3$), mit wenig Aurichlorid ($Au Cl_3$) gemengt.

Ist dieses nun thatsächlich der Fall, so konnte sich vielleicht, vorausgesetzt, dass Aurochlorid ein in Wasser und Aether unlöslicher Körper ist, durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser oder Aether das Aurichlorid desselben entfernen lassen, denn letzteres ist in diesen Lösungsmitteln leicht löslich; Aurochlorid musste zurückbleiben. Zugleich wären die dem Golddoppelchloride beigemengten Aurichloridkrystalle ohne Einfluss auf diese Reaction.

Da nach Thomsen[3]) das Auroaurichlorid durch heisses Wasser schnell, durch solches von gewöhnlicher Temperatur jedoch langsamer vollständig zersetzt wird, so war anzunehmen, dass sich durch Operiren in einer Kältemischung eine weitere Zersetzung des aus dem $Au_2 Cl_4$ eventuell gebildeten Au Cl vermeiden liesse.

1. Versuch. Ungefähr 30 Gramm Gold wurden der Einwirkung von Chlor unterworfen, das Reactionsproduct

[1]) Das Gold war zu diesem Zweck durch schweflige Säure gefällt, mit kochender verdünnter Salzsäure, dann völlig mit Wasser gewaschen und schliesslich bei 170° getrocknet worden.

[2]) l. c.

[3]) J. pr. Chem. [2] 13. 338; Thermochem. Untersuchungen 3. 384.

fein zerrieben und noch zweimal chlorirt. Dieses hatte den Zweck, sicher alles Gold in Gold-Chloride überzuführen, damit das resultirende Aurochlorid nicht etwa von vornherein durch metallisches Gold verunreinigt werde. Es wurde beobachtet, dass durch öfteres gelindes Erwärmen des schon chlorirten Goldes, während noch immer Chlor darüber ging, die Reaction besser verlief, als wie bei nur einmaligem Erwärmen. Das Reactionsproduct erkaltete im Chlorstrom und enthielt wenig Aurichloridkrystalle.

Nachdem man dasselbe einige Zeit über Natronkalk gelegt, um überschüssiges Chlor zu entfernen, wurde ein Theil davon mit eiskaltem Wasser behandelt. Nach mehrmaligem Decantiren war das zuletzt ablaufende Wasser farblos. Die Analyse des Rückstandes, welcher gelb bis olivengrün aussah, ergab 1.27 Procent Chlor, während dem Aurochlorid ein Gehalt von 15.2 Procent Chlor zukommt.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure auf dem Wasserbad erwärmt, das abgeschiedene Gold durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und im Filtrate, nach dem Zerstören der noch vorhandenen schwefligen Säure mittelst Kaliumdichromat, der Chlorgehalt als Ag Cl gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die angewandten Flüssigkeitsmengen waren natürlich derart, dass keine Salzsäure aus dem Filtrate beim Erwärmen entweichen konnte.

Jedesmal bildeten sich bei dem Zusatz von schwefliger Säure zu dem mit Wasser überschichteten Rückstand „kirschrothe“ Lösungen, die auch bei längerem Kochen beständig waren und nur durch Zufügen von etwas Salpetersäure das in Lösung gehaltene Gold niederfallen liessen. Leider war es unmöglich, die Ursache dieses Vorganges zu ergründen, weil sich die kirschrothen Lösungen in keine analysirbare Form fassen liessen. Allerdings dürfte der Umstand, dass beim Eindampfen solcher Lösungen stets eine kleine Menge eines schwarzen Körpers ausfiel, der sich ganz so verhielt wie Aurooxyd — eine zur Analyse genügende Menge lässt sich schwer erhalten — darauf

hinweisen, dass die rothe Farbe der Lösung vielleicht hervorgerufen wird durch die Bildung einer Verbindung von schwefliger Säure mit Goldoxydul; ein ziemlich beständiges, gefärbtes Doppelsalz von Aurosulfit mit Natriumsulfit ($3\,Na_2\,SO_3$, $Au_2\,SO_3 + 3\,H_2\,O$) ist früher schon erhalten worden.[1])

2. Versuch, auf gleiche Weise wie Versuch 1 ausgeführt, ergab 2.25 Procent Chlor anstatt 15.2 Procent.

3. Versuch. Hier kam statt des Wassers wasserfreier Aether in Anwendung. Auch bei niedriger Temperatur konnte Wasser auf Aurochlorid vielleicht zersetzend einwirken und so wurde das Aurichlorid, welches in Aether leicht löslich ist, durch über metallisches Natrium destillirten Aether zu entfernen gesucht. Das bessere Resultat — es wurden 11.80 Procent Chlor gefunden — ist aber nicht dem wasserfreiem Aether zuzuschreiben, sondern dem Umstand, dass die Einwirkung nicht solange fortgesetzt wurde, wie beim ersten und zweiten Versuch: die zuletzt abgegossene Flüssigkeit war noch deutlich gelb gefärbt.

Es war also unmöglich, auf diese Weise Aurochlorid zu erhalten. Man konnte dieses nicht voraussehen, denn Thomsen sagt[2]), Auroaurichlorid „zersetzt sich durch Wasser in neutrales $Au\,Cl_3$ und in $Au\,Cl$, welches durch schnelles Filtriren vom Chlorid getrennt werden kann; es (das Chlorür) zersetzt sich aber bald beim Auswaschen in Au und $Au\,Cl_3$.“ Bei obigen Versuchen 1 und 2 kam Eiswasser zur Verwendung und da dieses von den 1.27 bez. 2.25 Procent Chlor haltenden Rückständen aus Thomsen's $Au_2\,Cl_4$, welche demnach wahrscheinlich etwas Aurochlorid enthielten, farblos ablief, so wird Aurochlorid wohl auch nicht durch eiskaltes Wasser zersetzt. Hieraus geht hervor, dass kein $Au\,Cl$, sondern nur Producte, denen 80-90 Procent Gold beigemengt waren, erhalten werden konnten; zugleich liessen diese Resultate Zweifel an der Existenz eines $Au_2\,Cl_4$ aufkommen, worüber unten berichtet sei.

[1]) Haase; Inauguraldissert., Rostock 1869; Himly: Ann. Pharm. 59. 96.

[2]) J. pr. Chem. [2] 13. 338; Thermochem. Unters. 3. 384.

Versuche zur Darstellung von Aurobromid (Au Br) aus Thomsen's $Au_2 Br_4$.

In Bezug auf die Eigenschaften seines Auroauribromides (Au Br. Au Br_3) sagt Thomsen[1]). „Es löst sich langsam in Wasser unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bromür, welches letztere sich theilweise zersetzt. Durch wasserfreien Aether wird es schnell theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich grösstentheils Bromür, sich nur langsam zersetzt . . . . .“ Hieraus geht zwar nicht mit Sicherheit hervor, dass man durch Behandeln von $Au_2 Br_4$ mit Wasser oder Aether ein reines Aurobromid erhalten müsse, es stand jedoch nach Obigem zu erwarten, dass bei schneller Behandlung des Auroauribromids mit den Lösungsmitteln für Auribromid bei einer Temperatur von 0^0, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, sich ein Körper erhalten liesse von der ungefähren Zusammensetzung des Aurobromides.

Fein vertheiltes Gold wurde nach Thomsen's[2]) Vorschrift wiederholt mit Brom behandelt und das erhaltene fast schwarze Pulver, das „sogenannte“ Auroauribromid, mit eiskaltem Wasser wiederholt digerirt. Es wurde die Digestion, bez. das Waschen des Doppelbromides unterbrochen, als das ablaufende Waschwasser noch schwach gelblichroth gefärbt war, um eine dabei eintretende, eventuelle Zersetzung des Aurobromids zu vermeiden. Der Rückstand besass eine olivengrüne bis braune Farbe und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 9.64 resp. 8.45 Procent

[1]) J. pr. Chem. [2] 13. 342; Thermochem. Unters. 3. 387.
[2]) l. c.

Brom, während Aurobromid einen solchen von 28.8 Procenten verlangt.

Daher ist es nicht möglich, auf diesem Wege ein Product von nur annähernd der Zusammensetzung des Aurobromides zu erhalten. Auch durch Behandeln von Thomsen's Auroauribromid mit eiskaltem Aether liess sich kein reines Aurobromid darstellen.

Der Ausfall dieser Versuche ebenso, wie das negative Resultat jener, welche zur Darstellung von Aurochlorid aus Golddoppelchlorid angestellt wurden, konnten durch zwei verschiedene Ursachen veranlasst sein. Es wäre möglich, dass

I. beim Behandeln der Auroaurihalogene mit Wasser oder Aether auch bei 0^0 sich das gebildete Aurochlorid, resp. Aurobromid zersetzte, und

II. konnten die chlorirten resp. bromirten Producte überhaupt nicht die von Thomsen denselben beigelegte Zusammensetzung $Au_2 Cl_4 = Au Cl. Au Cl_3$ und $Au_2 Br_4 = Au Br Au Br_3$ besitzen, denn nur in diesem Falle wäre eine Spaltung derselben in oben angeführtem Sinne möglich.

Dass eine weitergehende Zersetzung der Aurohalogene durch eiskaltes Wasser oder Aether herbeigeführt würde, war zunächst nicht sehr wahrscheinlich. Allerdings zersetzt sich nach Thomsen das Aurobromid auch bei dieser Temperatur in geringem Masse, jedoch wurde die Digestion mit Wasser bez. Aether schon verhältnissmässig bald unterbrochen, und trotzdem zumeist ungefähr 20 Procent weniger Brom gefunden, als sich für Au Br berechnet.[1])

Was das Aurochlorid anbetrifft, so wurde oben schon darauf hingewiesen, dass ein Product, welches einige Procente Chlor, vielleicht also ungefahr 15 Procent Au Cl enthielt, mit eiskaltem Wasser behandelt werden konnte, ohne dass das abgegossene Waschwasser durch, bei eventueller Zer-

[1]) Der Versuch, das metallisch beigemengte Gold aus dem eventuell gebildeten Aurobromid durch Amalgamirung mittelst Quecksilber auszuziehen, erwies sich als hinfällig, indem ein Gemenge von Goldamalgam und Quecksilber entstand, während alles Brom als Mercuribromid in Lösung ging.

setzung des Chlorürs in Gold und Chlorid gebildetes $AuCl_3$ gefärbt war.

Diese Thatsachen schienen darauf hinzudeuten, dass die negativen Resultate obiger Versuche zur Darstellung von Aurochlorid resp. -bromid vor Allem wohl dadurch veranlasst worden waren, dass die Ausgangsproducte, die Doppelhalogenverbindungen, gar nicht die von Thomsen gefundene Zusammensetzung besassen. Es wurde deshalb Thomsen's Auroaurichlorid, wie -bromid direct einer Untersuchung unterworfen, zuvor jedoch noch das Verhalten eines Gold-Bromides, welches annähernd der Zusammensetzung Au_2Br_4 entsprach, gegen Hitze eingehender untersucht.

Verhalten von bromirtem Gold beim Erhitzen.

Die Versuche, Aurohalogene direct aus Thomsen's Golddoppelhalogenen darzustellen, waren also ohne Erfolg geblieben, trotzdem sich ein positives Resultat nach Thomsen's Mittheilungen über die Eigenschaften seiner Auroaurihalogenverbindungen erwarten liess. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich ein Goldbromid von der ungefähren Zusammensetzung $Au_2 Br_4$ bei längerem Erhitzen auf bestimmte Temperaturen verhält.

Da Thomsen[1]) angibt, dass beim Erhitzen von bromirtem Gold auf 115° „obgleich etwas schwierig" Aurobromid sich bildet, sollte dasselbe eigentlich bei dieser Temperatur beständig sein. Es schien desshalb ermöglicht, reines Aurobromid zu erhalten, falls man Sorge trug, dass sich das bromirte Gold nicht über 115° erwärmt.

7 Gramm Gold wurden so lange mit Brom behandelt, bis dieselben 6 Gramm an Gewicht zugenommen d. h. ungefähr zwei Moleküle Brom aufgenommen hatten. Das erhaltene Product besass demnach die ungefähre Zusammensetzung $Au_2 Br_4$ und zeigte beim Erhitzen im Luftbade auf constante Temperaturen folgendes Verhalten:

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Aus diesem Versuche ist ersichtlich, dass das Gewicht von bromirtem Gold beim Erhitzen auf 60—70° beständig abnimmt, ohne dass an irgend einer Stelle durch Eintreten von Gewichtsconstanz die Bildung von Aurobromid angezeigt würde. Der Vorsicht halber wurde nur auf ungefähr 65° erwärmt, trotzdem nach Thomsen Erhitzung bis 115° gestattet ist. Aus den in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen

[1]) l. c.

Erhitzungs-dauer in Stunden	Temperatur	Gewicht[1]) der Substanz + Uhrglas	Bemerkungen.
4	60—65°	38.1590	Die Substanz war etwas hygroskopisch.
9	65	36.8688	Die Substanz wird vom Rande her messinggelb, während sie innen noch die unsprüngliche Farbe besitzt.
9	65°	35.8206	Die Substanz wird immer mehr messinggelb aussehend und ziemlich gut wägbar.
7	65°	35.2755	Die Zusammensetzung der Substanz entspricht jetzt der Formel Au Br.
11	62—65°	34.2540	Substanz gut wägbar.
8	65°	33.6382	
9	65°	33.1773	
9	65°	32.9054	
9	65°	32.7323	
9	65°	32.6275	
9	65°	32.5568	
9	65°	32.4888	
9	65°	32.4543	
9	65°	32.4320	
9	65°	32.4108	
10	65°	32.3886	
3	65—70°	32.3565	
6	70—75°	32.3410	
14	70—75°	32.3140	
9	70—75°	32.2980	
8	75—85°	32.2140	
12	85—115°	32.2095	
6	120—130°	32.2070	
6	160—170°	32.2070	Das Brom war jetzt vollständig entwichen, metallisches Gold zurückgeblieben.

[1]) Nach dem jedesmaligen Erhitzen wurde die Substanz über concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk erkalten gelassen.

geht fernerhin das bemerkenswerthe Resultat hervor, dass nach 29stündigem Erhitzen das Gewicht der Substanz dem Verhältnisse Au Br entsprach, denn 13 Gramm Gold-Bromid hatten um 2.9 Gramm abgenommen, also beinahe ein Molecül Brom verloren; der Körper enthielt demnach auf 197 Gold etwas mehr als ein Molecül, nämlich 81 Gewichtstheile Brom. Doch bewies schon das Aussehen der Substanz, dass dieselbe nicht einheitlich war, denn ihre Farbe wurde von innen nach aussen immer heller gelb, so dass am Rande metallisches Gold sich leicht erkennen liess.

Erhitzt man dann weiter bei 65° so zersetzte sich, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, der empirisch gleich Au Br zusammengesetzte Körper weiterhin und liess beim Erhitzen auf niedere Temperaturen schliesslich reines Gold zurück. Aurobromid kann deshalb, selbst bei vorsichtigem Erhitzen von Goldbromid auf 65° nicht erhalten werden, um so weniger also nach Thomsen[1]) durch Erhitzen von bromirtem Gold auf 115°. Bei dieser Temperatur geht das Entweichen von Brom bedeutend schneller vor sich und man erhält ebenfalls, sowie nur etwas Brom in Freiheit gesetzt ist, eine Substanz, welche neben Auribromid (siehe unten) metallisches Gold beigemengt enthält. Zerreibt man allerdings diese nicht einheitlich aussehenden Massen nach Thomsen[2]) wiederholt während des Erhitzens, so kann man die Goldpartikelchen mit dem Auribromid leicht derart mengen, dass die Masse dem unbewaffneten Auge als einliche erscheint. Dieses darf uns aber durchaus nicht zu dem Schlusse führen, dass durch Erhitzen von bromirtem Gold in der That ein Aurobromid von der Zusammensetzung Au Br erhalten wird. Da die Thomsen'schen Angaben über Bildung von Goldbromür, die einzigen über diesen Gegenstand, nach obigem Versuche in Zweifel zu ziehen sind, so besitzen wir bis jetzt noch keine nähere Kenntniss über die Existenz und Eigenschaften des wirklichen Aurobromids.

[1]) l. c.
[2]) l. c.

Ein Gleiches kann wohl von dem Aurochlorid gesagt werden, denn, wie schon anfangs dieser Abhandlung erwähnt, bilden sich auch beim Erhitzen von Goldchlorid nicht einheitlich aussehende Gemische von Gold und Goldchlorid, so dass wir allen Grund haben anzunehmen, dass ein Aurochlorid bis jetzt noch nicht bekannt ist Dass die bisher als Aurobromid und Aurochlorid angesprochenen Körper nichts Anderes sind als Gemenge von Gold mit Aurihalogenen, dafür spricht auch schon die Eigenschaft dieser Substanzen, beim Behandeln mit Wasser in Gold und Aurihalogene zu zerfallen. Das in der Einleitung beschriebene Aurojodid hingegen zerfällt durch längere Einwirkung von Wasser in Gold und Jod. Es ist kein Grund vorhanden, an der Existenz dieser Verbindung zu zweifeln, dieselbe wird nicht auf trockenem, sondern auf nassem Wege gewonnen und zeigt frisch bereitet stets einheitliches Aeussere und gleiche Eigenschaften.

Aurocyanid.

Von den Auroverbindungen sind mit Sicherheit bis jetzt also nur Aurojodid, Aurocyanid, Aurooxyd und Aurosulfid bekannt. Das Goldcyanür ist die beständigste der Auroverbindungen und durch characteristische Eigenschaften besonders ausgezeichnet; wenn irgend möglich, wählt man deshalb auch diese Verbindung als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Goldoxydulverbindungen. So gelang es kürzlich L. Hoffmann und G. Krüss[1]) aus dem Aurocyanid reines Aurosulfid darzustellen. Die Wichtigkeit des Cyanürs für das weitere Studium der Auroverbindungen ist deshalb nicht zu verkennen; sie gab Veranlassung nach einer möglichst bequemen Darstellungsmethode desselben zu suchen, zumal die bis jetzt bekannte Methode von Himly[2]) zur Darstellung von Aurocyanid eine langwierige ist.

Himly stellte das Aurocyanid in der Weise dar, dass er eine Goldlösung durch überschüssiges Ammoniak fällte, das gut ausgewaschene Knallgold in Cyankaliumlösung löste und durch Zersetzen des gebildeten Kaliumgoldcyanürs mittelst Salzsäure Aurocyanid ausfällte. Diese Methode ist nun deshalb umständlich, weil Knallgold tagelang ausgewaschen werden muss, bis es so rein ist, dass sich dasselbe ohne Rückstand in Cyankaliumlösung auflöst. Wäscht man nur kürzere Zeit aus, so löst sich das Knallgold nur schwierig und unvollständig und man erhält so entweder eine schlechte Ausbeute an Anrocyanid oder die Darstellung erfordert viel Zeit. Schon bei Gelegenheit der

[1]) l. c.

[2]) Liebig's Ann. 42. 158. 160.

citirten Arbeiten über „die Schwefelverbindungen des Goldes“ war das Himly'sche Verfahren etwas modificirt worden, so dass man stets gute Ausbeute an Aurocyanid erhielt;[1]) folgende Beobachtungen führten nun zu einer schnellen und sicheren Darstellungsmethode für Aurocyanid, welche die besten Ausbeuten ergibt.

Digerirt man Goldcyanür längere Zeit mit Bromwasser, in welchem Brom suspendirt ist, löst sich dasselbe langsam zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf. Versetzt man letztere mit schwefliger Säure, so fällt das Aurocyanid in unverändertem Zustande wieder aus; durch die Eigenschaften des Niederschlags wurde derselbe mit Goldcyanür identificirt, auch ergab eine quantitative Analyse desselben die für Aurocyanid geforderten Zahlen. Mit der Kenntniss dieser Thatsachen ist zugleich die neue Darstellungsmethode für Aurocyanid gegeben.

Man übergiesse Gold mit etwas Wasser, füge Brom im Ueberschuss hinzu und digerire unter gelindem Erwärmen, bis vollständige Lösung[2]) eingetreten ist. Zu der erhaltenen Flüssigkeit füge man, nachdem das überschüssige Brom weggekocht ist, vorsichtig Cyankaliumlösung, bis die rothbraune Farbe derselben eben verschwindet. Man dampft nun in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene ein und zersetzt die rückständige Masse durch Kochen mit Salzsäure. Hierbei wird nur eine geringe Menge Aurocyanid direct abgeschieden, während der grössere Theil desselben in Lösung bleibt. Letztere wird nun in verdünnte schweflige Säure[3]) eingetragen, worauf Aurocyanid mit schön gelber Farbe ausfällt.[4]) Man filtrire rasch

---

[1]) Diese Modification wurde uncorrecter Weise als von Himly herrührend angegeben.

[1]) Gold löst sich bei Gegenwart von Wasser in Brom leichter auf, als in reinem Brom. In ähnlicher Weise geht es bei Anwesenheit von Alkohol, Aethylbromid, Chloroform oder Bromoform in Brom, besonders bei gelindem Erwärmen, ziemlich leicht vollständig in Lösung.

[1]) Ein Theil einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure wurde mit vier Theilen Wasser verdünnt.

[2]) Falls das Aurocyanid sich in sehr fein vertheiltem Zustande ab

ab und bewahre die Substanz, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefässen auf. So kann man in verhältnissmässig kurzer Zeit alles angewandte Gold in Aurocyanid umwandeln.

Zwei nach dieser Methode dargestellten Präparate — Präparat I war über Schwefelsäure, Präparat II bei 100° getrocknet worden — ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

	I.	II.	Berechnet für Au Cl
Au	87.92	88.09	88.28
Cl	12.08	11.91	11.72

Es lag also in der That Aurocyanid vor; dasselbe lässt sich schwer absolut rein auswaschen, jedoch stimmen die erhaltenen Zahlen gut mit denen von Himly überein, welcher 87.64 bez. 88.08 Procente Gold fand.

Aurocyanid besitzt in frisch gefälltem Zustande eine rein gelbe Farbe und wird erst unter dem Einfluss des Sonnenlichtes gründlich gelb, ohne dabei seine Zusammensetzung zu ändern. Im Allgemeinen wurden die Eigenschaften desselben übereinstimmend mit Himly gefunden; im Besonderen sei nur noch darauf hingewiesen, dass versucht wurde, in analoger Weise wie früher aus Aurocyanid Aurosulfid erhalten worden[1]), auch direct vom Cyanür zum Oxydul zu gelangen, bez. auch Aurohalogene aus diesem Körper darzustellen. So weit bis jetzt dahin zielende Versuche angestellt wurden, folgendes:

Als Aurocyanid mit Alkalilaugen längere Zeit unter mehrmaliger Erneuerung derselben gekocht wurde, konnten nur zum Theil dieselben Erscheinungen, wie sie Himly[2]) bei dieser Reaction fand, constatirt werden. Zugleich bildeten sich nämlich, was Himly, wie es scheint, entgangen ist, neben dem Kaliumgoldcyanür kleine Mengen von Auroxyd, erkenntlich an der blauen Farbe, die sie der Lösung

scheiden sollte, löst man es in Cyankaliumlösung auf und zersetzt die Lösung durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure.

[1]) l. c.

[2]) Liebig's Ann. 42. 159.

ertheilten und dem Absorptionsstreifen im Grün, welcher den Aurooxydlösungen eigenthümlich ist.

Erhitzte man das Aurocyanid im Chlorstrom, so zeigte es sich bis zu einer Temperatur von ungefähr 75° beständig, bei stärkerer Erwärmung wurde es in Aurochlorid verwandelt, und zwar trat die Umwandlung in Chlorid plötzlich und durch die ganze Masse ein.

Im Chlorwasserstoffstrom konnte das Goldcyanür etwas stärker erwärmt werden, es zerfiel jedoch bei weiterem Erhitzen ebenfalls, hinterliess metallisches Gold, ohne dass die Bildung einer Halogenverbindung zu bemerken gewesen wäre.

Untersuchung von Thomsen's Au_2Cl_4.

Durch schweflige Säure gefälltes, fein vertheiltes Gold wurde ganz nach Thomsen's Vorschrift in ein Rohr eingefüllt, Chlor[1]) darübergeleitet, die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt und schliesslich das chlorirte Gold im Chlorstrom erkalten lassen. Hierauf wurde das erhaltene, rothbraune Product, welches von Aurichloridkrystallen durchsetzt war, um dasselbe keines Falles zu kurze Zeit der Einwirkung von Chlor ausgesetzt zu haben, noch 1—2 Stunden im Chlorstrom liegen gelassen, selbst dann noch, als schon längere Zeit keine Chlorabsorption mehr zu bemerken war.

Nachdem man durch das Rohr, in welchem die Operation vorgenommen worden, zehn Minuten lang Luft durchgesogen hatte, um adhärirendes Chlor zu verdrängen, wurde die Reactionsmasse über Natronkalk aufbewahrt.

Versuch I. Das Präparat sah rothbraun aus und enthielt fast gar keine Aurichloridkrystalle; dieselben waren möglichst vollständig ausgelesen worden. Das Product wurde in gleicher Weise, wie die im ersten Abschnitt beschriebenen analysirt und lieferte nach der Reduction mittelst schwefliger Säure 5.6101 Gramm Gold und Chlorsilber, entsprechend 0.5217 Gramm Chlor.[2])

[1]) Das Chlor wurde gemäss einem Verfahren nach L. F. Nilson in der Weise entwickelt, dass ein Kolben mit gröblichen Stücken Braunstein zum Theil angefüllt, concentrirte Salzsäure über dieselben geschichtet, der Apparat in eine Porcellanschale gestellt und mit warmem Wasser umgeben wurde; durch Zugiessen von heissem oder kaltem Wasser lässt sich der Chlorstrom beliebig reguliren. Das entwickelte Gas wurde durch Wasser, concentrirte Schwefelsäure und schliesslich durch Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet.

[2]) Die Wägungen wurden mittelst Schwingungsbeobachtungen aus-

Versuch II. Das Präparat war längere Zeit über Natronkalk gelegen und ausserdem frei von Aurichloridkrystallen. Bei der Analyse zeigte dasselbe einen Gehalt von 1.3384 Gramm Gold und von 0.1364 Gramm Chlor.

Versuch III. Präparat wie bei dem Versuch II. Bei der Analyse ergaben sich 1.3582 Gramm Gold und 0.1536 Gramm Chlor.

Versuch IV. Dem Präparat, welches ähnlich dem vom Versuch II erhalten worden, entsprach ein Goldgehalt von 2.2582 Gramm und ein Chlorgehalt von 0.2892 Gramm.

Versuch V. Die dem chlorirten Golde beigemengten Aurichloridkrystalle waren absichtlich nicht ausgesucht worden. Das Präparat enthielt 1.5823 Gramm Gold und 0.3616 Gramm Chlor.

Versuch VI. Das Reactionsproduct war mit vielen Aurichloridkrystallen durchsetzt und hatte nach der Analyse folgende Zusammensetzung: 0.9989 Gramm Gold auf 0.2675 Gramm Chlor.

Die Präparate II, III, IV, V waren bei verschiedenen, die Präparate I und VI bei derselben Darstellung erhalten worden. Aus obigen Versuchen berechnet sich in den verschiedenen Fällen nun folgende Zusammensetzung für das erhaltene „sogenannte Golddoppelchlorid“:

In 100 Theilen wurden gefunden

							Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$\overline{Au_2 Cl_4}$	$\overline{Au Cl}$
Au	91.5	90.8	89.8	88.6	81.4	78.9	73.5	84.8
Cl	8.5	9.2	10.2	11.4	18.6	21.1	26.5	15.2

Hieraus geht zunächst hervor, dass man nicht berechtigt ist, mit Thomsen anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf fein vertheiltes Gold eine constante Verbindung von der Zusammensetzung $Au_2 Cl_4$ entsteht. Dass Thomsen bei der Analyse derartiger Reactionsproducte trotzdem Werthe erhielt, welche mit den für Auroaurichlorid berechneten ziemlich gut übereinstimmen, ist aller-

geführt und durch sorgfältiges Auswaschen, sowie Arbeiten in stark verdünnter Lösung jeder Verlust an Chlorwasserstoffsäure vermieden.

dings auffallend. Es kann dieses vielleicht nur dadurch Erklärung finden, dass Thomsen der Reactionsmasse adhärirendes Chlor, welch' Letzteres in der That energisch zurückgehalten wird, nicht vollständig entzog; Thomsen erwähnt wenigstens nicht, dass er etwa trockene Luft durch das Chlorirungsrohr sog, oder das Reactionsproduct einige Zeit über Natronkalk legte. Auf solche Weise können 10—15 Procent zu hohe Werthe für Chlor erhalten werden, und fügte es bei Thomsen's Analysen der Zufall, dass gerade die für $Au_2 Cl_4$ berechneten Werthe sich ergaben.

In der That verläuft die Einwirkung von Chlor auf Gold in der Weise, dass nach und nach alles Gold in Aurichlorid übergeführt wird, wenn man nur die Einwirkung von Chlor lange genug fortsetzt. Diese Reaction ist schwer zu Ende zu führen, jedoch wurden, wenn man das Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chlorstrom erkalten liess, wiederum erwärmte, dann erkalten liess und diese Operation öfters wiederholte, für Chlor beträchtlich höhere Werthe erhalten.

Allerdings gestattet die Thomsen'sche Methode durch Ueberleiten von Chlor über Gold und Ausziehen der Reactionsmasse mit Wasser in bequemer und besonders schneller Weise grössere Mengen neutraler Aurichloridlösung darzustellen; die Bildung eines Golddoppelchlorids ($Au_2 Cl_4$), welches bei dieser Reaction entstehen soll, muss jedoch nach obigen Analysen entschieden verneint werden. Ein Auroaurichlorid ist demnach bis jetzt nicht bekannt.

Untersuchung von Thomsen's Au_2Br_4 und Darstellung von $AuBr_3$.

Brom verbindet sich sehr begierig mit Gold; unter bedeutender Wärmeentwickelung tritt eine starke Reaction ein, welche bei raschem Zufügen von Brom zu fein vertheiltem Gold ein Umherspritzen der Masse bewirken kann. Es wird bei dieser Reaction ein schwarzer Körper gebildet, der spröde ist und sich leicht zerreiben lässt. Behandelt man denselben abermals mit Brom, lässt den Ueberschuss des letzteren verdampfen und wiederholt diese Operation bis das Reactionsproduct keine Gewichtszunahme mehr zeigt, also kein Brom mehr aufnimmt, so besitzt dasselbe nach Analysen von Thomsen[1]) die Zusammensetzung eines Golddoppelbromids: Au_2Br_4, welcher Körper vor Thomsen noch nicht bekannt war.

Folgende Untersuchung zeigt nun, dass Thomsen's Angaben über diesen Gegenstand nicht richtig sind, dass bis jetzt noch keine Thatsache vorliegt, welche uns zur Annahme der Existenz eines Auroauribromides zwingt.

Um die Einwirkung von Brom auf Gold eingehender zu studiren, war zunächst von Interesse, das Verhalten von Gold gegenüber Bromdampf zu untersuchen. Durch eine Retorte, in welcher sich Brom befand, wurde ein langsamer Luftstrom geleitet, der in einer Röhre befindliches Gold passiren musste. Das Gold wurde von dem, mit Luft gemischten Bromdampf nur oberflächlich angegriffen, und als nun das Brom in der Retorte erwärmt wurde, so dass eine grössere Menge von reinem, dampfförmigem Brom über das Gold ging, wurde dasselbe unter ganz gelindem Er-

[1]) J. pr. Chem. [2] 13. 341; Thermochem. Unters. 3. 386.

wärmen schwarz. Bei Temperaturen über 110° wird das bromirte Gold selbst im Bromdampf zersetzt und zerfällt in metallisches Gold und Brom. Es liess sich auf keine Weise ermöglichen, im Bromdampf aus dem bromirten Gold Auribromid oder sonst eine flüchtige Bromverbindung des Goldes herauszusublimiren. Dies ist um so bemerkenswerther, als nach früheren Untersuchungen[1]) von Krüss aus dem Reactionsproduct von Chlor auf Gold im Chlorstrom Aurichlorid heraussublimirt werden konnte.

Sobald das bromirte Gold sein Aussehen nicht mehr änderte, wurde die Bromzufuhr abgeschnitten, durch die Röhre ein trockener Luftstrom gesaugt und das Product über Natronkalk gelegt. Beim Behandeln mit lauwarmem Wasser gab dasselbe die braunrothe Lösung von Auribromid, während der grösste Theil des Goldes unangegriffen zurückblieb. Die Analyse der Lösung zeigte, dass absolut reines Auribromid in ihr enthalten war.

	Gefundene Procente	Für $AuBr_3$ berechnete Procente
Au	45.15	45.11
Br	54.85	54.89

zugleich jedoch aus der gefundenen Gewichtsmenge des gewogenen Goldes im Vergleich zu der grossen Menge Metall, welche beim Ausziehen mit Wasser zurückblieb, dass

[1]) G. Krüss: „Ueber sublimirtes Aurichlorid"; Ber. d. d. chem. Ges. XX. 211. An dieser Stelle sei zugleich bemerkt, dass es durch längere Einwirkung von Chlor auf metallisches Gold bei ca. 1100° gelang, ebenfalls eine, wenn auch geringe Sublimation von Aurichlorid zu erhalten. Es wurde früher von Krüss gezeigt (l. c.), dass alle Chlorverbindungen des Goldes im Chlorstrom schon bei einer Temperatur von ungefähr 220° vollständig zersetzt werden, dass bei einer höheren Temperatur Gold diesem Halogen gegenüber intact bleibt; erst über 1000° beginnt das Gold gegen Chlor wieder reactionsfähig zu werden. Es ist dieses schon desshalb interessant, da nach pyrochemischen Untersuchungen von Carl Langer und Victor Meyer, sowie von Troost und Hautefeuille „die Halogene, welche bei niederer Temperatur auf Platin lebhaft einwirken von ca. 300° bis zur Gelbglühhitze dasselbe intact lassen, bei 1300° aber von Neuem das Metall anzugreifen beginnen." (Carl Langer und Victor Meyer.) Ein ähnliches Verhalten zeigt das Iridium.

das Gold durch Bromdampf nur an der Oberfläche zu $AuBr_8$ bromirt worden war.

Weit stärker wird das Gold angegriffen, wenn man es direct mit metallischem Brom übergiesst und, nach Absorption desselben, diese Operation mehrmals wiederholt. Das Endproduct der Reaction soll, wie schon erwähnt, nach Thomsen: Auroauribromid — Au_2Br_4 — sein Dass dieses nicht der Fall, geht aus folgendem Versuch hervor:

35 Gramm Gold wurden bromirt, dann fein zerrieben, wiederum der Einwirkung von Brom unterworfen u. s. w. und zeigten nach der jedesmaligen Behandlung mit Brom eine gesammte Gewichtszunahme von:

I.	20.5	Gramm Brom.
II.	22.0	„ „
III.	24.0	„ „
IV.	33.0	„ „
V.	37.0	„ „
VI.	38.5	„ „
VII.	39.5	„ „
VIII.	40.0	„ „
IX.	40.5	„ „
X.	41.0	„ „
XI.	41.5	„ „
XII.	41.5	„ „

Anfangs wurde das Brom tropfenweise zugesetzt, bis die erste heftige Reaction vorüber war, und dann über das bromirte Gold soviel Brom gegossen, dass dasselbe eben bedeckt war. Während das Brom zuerst rasch absorbirt wurde, nahm das Gold die letzten Mengen nur schwierig auf

Die Angabe Thomsen's, das Endproduct der Einwirkung von Brom auf Gold sei Au_2Br_4, ist durch diesen Versuch vollkommen widerlegt, denn die Gewichtszunahme des bromirten Goldes stieg nach der dritten Operation von 24.0 auf 33.0 Gramm, während bei der Bildung von Au_2Br_4 nur 28.48 Gramm Brom hätten aufgenommen werden dürfen. Das Gold nahm also nicht „nur wenig mehr" Brom auf[1]), sondern im Ganzen noch ungefähr 17 Gramm.

[1]) Thomsen: J. pr. Chem. [2] 3. 342. Thermochem. Unters. 3. 387.

So wurden aus 35 Gramm Gold 76.5 Gramm Auribromid erhalten, während bei Entstehung von Auroauribromid das Reactionsproduct nur ein Gewicht von 63.48 Gramm hätte besitzen dürfen; thatsächlich bestand dasselbe aus $Au\,Br_3$, dem nur mehr 1.3 Procente unangegriffenes Metall beigemengt waren. Immer bleibt bei der Operation etwas Gold unangegriffen, indem dasselbe, theils körnig-krystallin, von Brom überhaupt nicht angegriffen wird, theils durch Umhüllung mit schon gebildetem Auribromid der weiteren Einwirkung von Brom entzogen wird.

Das Bestreben des Goldes, wenn man es mit Brom zusammenbringt, geht dahin, die höchste Bromirungsstufe zu erreichen, ohne dass die Bildung einer Zwischenstufe von Aurobromid oder Auroauribromid durch einen constanten Punkt angedeutet wäre.

Die Analyse des oben erhaltenen Auribromides wurde auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt:

I. Etwas mehr als $1^1/_2$ Gramm Substanz wurden genau abgewogen, mit kaltem Wasser behandelt, worauf fast vollständige Lösung der Substanz eintrat; dies zeigte schon, dass keine niedere Bromverbindung des Goldes vorliegen konnte. Aus der dunkel rothbraunen Lösung setzten sich einige wenige Goldflitterchen ab, welche das Brom als die grobsten Partikelchen des angewandten Metalles nicht angegriffen hatte. Dieselben wurden abfiltrirt, nach dem Glühen gewogen und ihr geringes Gewicht von der eingewogenen Substanz abgezogen, und so die Menge des in Lösung gegangenen Goldbromides mit 1 5859 Gramm berechnet. Aus dieser Lösung konnten durch schweflige Säure 0.7157 Gramm Gold gefällt werden.

II. 5.6110 Gramm des Goldbromides wurden in einem Tiegel anfangs gelinde, später stark erhitzt und, nachdem alles Brom verflüchtigt, geglüht; es hinterblieben 2.5325 Gramm Metall.[1])

[1]) Auch bei diesen Werthen der Gewichte für Goldbromid und rückständiges Gold wurde die kleine Correctur, welche durch die geringe Verunreinigung der Substanz durch metallisches Gold bedingt ist, angebracht.

Hieraus berechnet sich der Goldgehalt dieses Bromides in 100 Theilen gleich:

	I.	II	Für $AuBr_3$ berechnete Procente
Au	45.12	45.13	45.14
Br	—	—	54.86

Auch aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass das Einwirkungsproduct von Brom auf Gold Auribromid ist und dass sich hierbei nicht nach Thomsen Auroauribromid bildet. Da Thomsen's Angaben die einzigen über die Existenz der letzteren Verbindung sind und diese durch obigen Versuch wiederlegt werden, so erscheint es wohl berechtigt das Auroauribromid, ebenso wie das Thomsen'sche Auroaurichlorid (siehe oben) wieder aus der Reihe der Halogenverbindungen des Goldes zu streichen.

So kennen wir also kein Goldhalogen, welches analog einer Halogenverbindung des Platins zusammengesetzt wäre; andererseits geht aus Obigem hervor, dass ein Goldjodür (Au I) in der That existenzfähig ist. Nehmen wir hinzu, dass ferner an der Existenz eines Aurocyanides, Aurooxydes und Aurosulfides jetzt nicht mehr zu zweifeln ist, so sehen wir die Thatsachen sich mehren, welche in jeder Weise geeignet sind, der Stellung des Goldes in der ersten Gruppe des natürlichen Systems Rechnung zu tragen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

Kritik der Darstellungsmethoden für Aurohalogenverbindungen . . . 12

Versuche zur Darstellung von Aurichlorid (Au Cl) aus Thomsen's $Au_2 Cl_4$ 17

Versuche zur Darstellung von Aurobromid (Au Br) aus Thomsen's. $Au_2 Br_4$ 20

Verhalten von bromirtem Gold beim Erhitzen 23

Aurocyanid 27

Untersuchung von Thomsen's $Au_2 Cl_4$ 31

Untersuchung von Thomsen's $Au_2 Br_4$ und Darstellung von $Au Br_3$ 34